

0350804 1/2

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月24日

出願番号

Application Number:

特願2002-215446

[ST.10/C]:

[JP2002-215446]

出願人

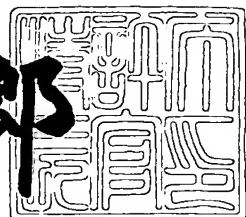
Applicant(s):

株式会社東芝

2003年 7月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3051839

【書類名】 特許願  
【整理番号】 A000203364  
【提出日】 平成14年 7月24日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03F 7/40  
【発明の名称】 パターン形成方法、及び基板処理装置  
【請求項の数】 52  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内  
【氏名】 早崎 圭  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内  
【氏名】 伊藤 信一  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003078  
【氏名又は名称】 株式会社 東芝  
【代理人】  
【識別番号】 100058479  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鈴江 武彦  
【電話番号】 03-3502-3181  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100084618  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 村松 貞男  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パターン形成方法、及び基板処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、  
前記感光性樹脂膜を露光する工程と、  
前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程と、  
前記パターンに活性化した水を接触させることによって、前記パターンの表層を除去するスリミング処理を行う工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】

基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、  
前記感光性樹脂膜を露光する工程と、  
前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程と、  
前記パターンに活性化した水を接触させて前記パターンの表層を改質する工程と、  
前記パターンに現像液を供給して、前記パターンの表層を除去する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】

基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、  
前記感光性樹脂膜を露光する工程と、  
前記感光性樹脂膜に活性化した水を接触させて前記感光性樹脂膜表層を改質する工程と、  
表層が改質された前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項4】

前記活性化した水として、超臨界水もしくは亜臨界水を用いることを特徴とす

る請求項1～請求項3の何れかに記載のパターン形成方法。

【請求項5】

前記活性化した水は、水に光を照射して生成された原子又は分子のラジカルを含むことを特徴とする請求項1～請求項3の何れかに記載のパターン形成方法。

【請求項6】

前記光は、250nm以下 の波長を含むことを特徴とする請求項5記載のパターン形成方法。

【請求項7】

前記活性化した水は、気体分子を溶解させた水に光を照射して生成されたラジカルを含むことを特徴とする請求項1～請求項3の何れかに記載のパターン形成方法。

【請求項8】

前記気体分子として過酸化水素が選ばれた場合、前記光は300nm以下の波長を含むことを特徴とする請求項7記載のパターン形成方法。

【請求項9】

前記気体分子として酸素又はオゾンが選ばれた場合、前記光は250nm以下の波長を含むことを特徴とする請求項7記載のパターン形成方法。

【請求項10】

前記活性化した水は純水にオゾンを溶解させたオゾン水であり、前記オゾン水により前記パターンの表面を5nm以上酸化することを特徴とする請求項1～請求項3の何れかに記載のパターン形成方法。

【請求項11】

前記スリミング処理を行う前に、前記パターンの寸法を計測し、計測結果に基づいて、前記スリミング処理の条件を決定することを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項12】

前記スリミング処理の後、前記パターンに前記活性化した水を接触させることによって、前記パターンの表層を除去する再スリミング処理を1回以上行うことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項13】

前記再スリミング処理の前に、前記パターンの寸法を計測することを特徴とする請求項12に記載のパターン形成方法。

【請求項14】

計測されたパターンの寸法の計測結果に基づいて、再スリミング処理の条件を決定することを特徴とする請求項13記載のパターン形成方法。

【請求項15】

計測されたパターンの寸法が所望の寸法になった時点で、該再スリミング処理を止めることを特徴とする請求項13記載のパターン形成方法。

【請求項16】

前記スリミング処理と共に、前記パターンの寸法の計測を行い、計測された寸法が所望の寸法になった時点で、該スリミング処理を停止させることを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項17】

前記パターンの表層を除去する工程の後、

前記パターンに前記活性化した水を接触させて前記パターン表層を改質する再改質処理と、再改質されたパターンに現像液を供給して前記パターンの表層を除去する再現像処理との一連の処理を1回以上行うことを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。

【請求項18】

前記再改質処理前に、前記パターンの寸法を計測することを特徴とする請求項17に記載のパターン形成方法。

【請求項19】

計測されたパターンの寸法に基づいて、前記再改質処理と再現像処理との条件を決定することを特徴とする請求項18記載のパターン形成方法。

【請求項20】

前記パターン寸法の計測は、前記基板の測定領域に測定光を照射し、測定領域からの回折光強度、または回折光強度の波長分散、または回折光の偏光情報の波長分散のいずれかに基づいて行うことを特徴とする請求項11、請求項13、請

求項18の何れかに記載のパターン形成方法。

【請求項21】

前記パターンの形成後、

前記現像液が供給された基板上に洗浄液を供給し、前記基板上に洗浄液が残った状態で前記スリミング処理を行うことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項22】

前記パターンの形成後、

前記現像液が供給された基板上に洗浄液を供給し、前記基板上に洗浄液が除去された状態で前記スリミング処理を行うことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項23】

前記スリミング処理の後、

超臨界状態の二酸化炭素を前記基板上に供給して、前記基板上の水を溶解させる工程と、

超臨界状態の二酸化炭素を液体状態を経ずに気体状態となるように圧力、温度を変化させつつ、前記基板を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項24】

前記スリミング処理の後、

前記活性化した水が気化しないように圧力、温度を変化させつつ水を超臨界状態にする工程と、

超臨界状態の水が液体状態を経ずに気体状態となるように圧力、温度を変化させつつ、前記基板を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項25】

基板を略水平に保持する基板保持機構と、

前記基板保持機構に対向配置された透明板を含み、前記透明板を透過させて前記基板に光を照射する光照射部と、

前記基板上に液体の膜が形成された際、前記透明板が前記液体の膜に接触するよう、前記光照射部と前記基板との距離を調整する距離調整機構とを具備してなることを特徴とする基板処理装置。

【請求項26】

前記光照射部と前記基板保持機構とを相対的に水平移動させる移動機構を更に具備してなることを特徴とする請求項25に記載の基板処理装置。

【請求項27】

基板を略水平に保持する基板保持機構と、  
前記基板上に液体を供給する液体供給部と、  
前記基板に供給される前の液体に光を照射する光照射部と、  
前記液体供給部及び光照射部と、前記基板保持機構とを相対的に水平移動させる移動機構とを具備してなることを特徴とする基板処理装置。

【請求項28】

前記液体供給部と前記基板との距離を調整する距離調整機構とを具備してなることを特徴とする請求項27に記載の基板処理装置。

【請求項29】

前記基板と前記液体供給部との距離を測定する測定機構を更に具備し、  
前記距離調整機構は、前記測定機構の測定結果に基づいて前記距離を調整することを特徴とする請求項28に記載の基板処理装置。

【請求項30】

前記基板保持機構が、基板と略同径であることを特徴とする請求項25～請求項27の何れかに記載の基板処理装置。

【請求項31】

前記基板保持機構に保持された前記基板を回転させる回転機構を更に具備することを特徴とする請求項25～請求項27の何れかに記載の基板処理装置。

【請求項32】

前記距離調整機構は、前記透明板と前記基板との間の液体に対する照射光の透過率が、1%上となるように、前記基板上面と前記透明板との距離を調整することを特徴とする請求項25又は請求項26に記載の基板処理装置。

【請求項33】

前記基板と前記光照射部との距離を測定する測定機構を更に具備し、前記距離調整機構は、前記測定機構の測定結果に基づいて前記距離を調整することを特徴とする請求項25又は請求項26に記載の基板処理装置。

【請求項34】

前記光照射部から照射された光の照度を検出する照度検出機構を更に具備することを特徴とする請求項25～請求項27の何れかに記載の基板処理装置。

【請求項35】

検出された照度が基準値より大きい場合、前記距離調整機構は、前記基板と前記光照射部との距離を前記基準値に対応する距離より大きくすることを特徴とする請求項34に記載の基板処理装置。

【請求項36】

検出された照度が基準値より小さい場合、前記距離調整機構は、前記基板と前記光照射部との距離を前記基準値に対応する距離より小さくすることを特徴とする請求項34に記載の基板処理装置。

【請求項37】

前記光照射部から照射された光の照度を検出する照度検出機構を更に具備し、検出された照度が基準値より大きい場合、前記移動機構は、前記光照射部と前記基板保持機構との相対的な移動速度を前記基準値に対応する移動速度より早くすることを特徴とする請求項26又は請求項27に記載の基板処理装置。

【請求項38】

前記光照射部から照射された光の照度を検出する照度検出機構を更に具備し、検出された照度が基準値より小さい場合、前記移動機構は、前記光照射部と前記基板保持機構との相対的な移動速度を、前記基準値に対応する移動速度より遅くすることを特徴とする請求項26又は請求項27に記載の基板処理装置。

【請求項39】

前記基板上に前記液体を供給して、前記液体の膜を形成する液体供給器を更に具備してなることを特徴とする請求項25に記載の基板処理装置。

【請求項40】

前記基板上に前記液体を供給して、前記液体の膜を形成する液体供給器と、前記基板上の前記液体を吸引する液体吸引器とを更に具備してなることを特徴とする請求項26に記載の基板処理装置。

【請求項41】

前記距離調整機構は、前記基板上面と前記透明板との間隔を0.5mm以下にする事を特徴とする請求項39又は請求項40に記載の基板処理装置。

【請求項42】

前記移動機構は、前記光照射部及び前記液体供給器と、前記基板保持機構とを相対的に水平移動させることを特徴とする請求項39に記載の基板処理装置。

【請求項43】

前記基板保持機構に対する前記光照射部、及び液体供給器の移動方向前方側から、前記液体供給器、前期光照射部の順番に配列されていることを特徴とする請求項42に記載の基板処理装置。

【請求項44】

前記移動機構は、前記光照射部、液体供給器及び液体吸引器と、前記基板保持機構とを相対的に水平移動させることを特徴とする請求項40に記載の基板処理装置。

【請求項45】

前記基板保持機構に対する前記光照射部、液体供給器及び液体吸引器の移動方向前方側から、前記液体供給器、前期光照射部、前記液体吸引器の順番に配列されていることを特徴とする請求項44に記載の基板処理装置。

【請求項46】

前記光照射部は、複数の光源と、各光源の照度を調整する照度調整機構を具備してなることを特徴とする請求項25～請求項27の何れかに記載の基板処理装置。

【請求項47】

前記光照射部は、光源からの光を分配して基板上の複数の領域に照射することを特徴とする請求項25～請求項27の何れかに記載の基板処理装置。

【請求項48】

前記水平移動方向に対して直交する方向の前記光照射部の照射領域の幅は、前記基板と略同径であることを特徴とする請求項26又は請求項27に記載の基板処理装置。

【請求項49】

前記基板に対して現像液を供給する現像液供給器を更に具備することを特徴とする請求項25～請求項27の何れかに記載の基板処理装置。

【請求項50】

前記液体が水である場合、前記光の波長が250nm以下であることを特徴とする請求項25～請求項27の何れかに記載の基板処理装置。

【請求項51】

前記液体が過酸化水素水である場合、前記光の波長が300nm以下であることを特徴とする請求項25～請求項27の何れかに記載の基板処理装置。

【請求項52】

前記液体がオゾンもしくは酸素を溶解させた水である場合に、前記光の波長が250nm以下であることを特徴とする請求項25～請求項27の何れかに記載の基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板上に形成された感光性樹脂膜の現像処理を行うパターン形成方法及び基板処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、微細加工技術では、100nmを切るようなきわめて小さい寸法のデバイスパターン形成が要求される一方、非常に高い精度の加工が要求されている。また、これらの加工に用いられている光リソグラフィーでは、KrF→ArF→F<sub>2</sub>と露光に用いるエキシマレーザーの波長の短波長化により、微細化が進められている。

【0003】

しかし、これらのエキシマレーザーを用いてパターン形成を行っても、微細化の要求に対して十分でなく、光リソグラフィーでターゲットよりも大きい寸法を形成しておいて、ドライエッティング、UV光を照射しながらオゾンでアッシング（特開2001-85407）等のドライプロセスによりレジストパターンを細くするスリミング処理が行われている。ドライプロセスは反応性に富むため、レジストパターンを細くするという点では有効であるが、基板面内、基板間の寸法の制御性に問題があった。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

ドライプロセスによる従来のスリミング処理では、エッティングガスが反応性に富むため、レジストパターンを細くするという点では有効であるが、基板面内、基板間の寸法の制御性に問題があった。

## 【0005】

本発明の目的は、基板面内、基板間の寸法の制御性の向上を図りつつ、微細なレジストパターンを実現するパターン方法及び基板処理装置を提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために以下のように構成されている。

## 【0007】

(1) 本発明の一例に係わるパターン形成方法は、基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、前記感光性樹脂膜を露光する工程と、前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程と、前記パターンに活性化した水を接触させることによって、前記パターンの表層を除去するスリミング処理を行う工程とを含むことを特徴とする。

## 【0008】

(2) 本発明の一例に係わるパターン形成方法は、基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、前記感光性樹脂膜を露光する工程と、前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程と、前記パターンに活

性化した水を接触させて前記パターンの表層を改質する工程と、前記パターンに現像液を供給して、前記パターンの表層を除去する工程とを含むことを特徴とする。

## 【0009】

(3) 本発明の一例に係わるパターン形成方法は、基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、前記感光性樹脂膜を露光する工程と、前記感光性樹脂膜に活性化した水を接触させて前記感光性樹脂膜表層を改質する工程と、表層が改質された前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程とを含むことを特徴とする。

## 【0010】

(4) 本発明の一例に係わる基板処理装置は、基板を略水平に保持する基板保持機構と、前記基板保持機構に対向配置された透明板を含み、前記透明板を透過させて前記基板に光を照射する光照射部と、前記基板上に液体の膜が形成された際、前記透明板が前記液体の膜に接触するように、前記光照射部と前記基板との距離を調整する距離調整機構とを具備してなることを特徴とする。

## 【0011】

(5) 本発明の一例に係わる基板処理装置は、基板を略水平に保持する基板保持機構と、前記基板上に液体を供給する液体供給部と、前記基板に供給される前の液体に光を照射する光照射部と、前記液体供給部及び光照射部と、前記基板保持機構とを相対的に水平移動させる移動機構とを具備してなることを特徴とする。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を以下に図面を参照して説明する。

## 【0013】

## (第1の実施形態)

図1は、本発明の第一の実施形態に係るパターン形成方法の処理手順を示すフローチャートである。また、図2は本発明の第一の実施形態に係るパターン形成方法を実現するための処理装置の構成を示す図である。図1および2を用いて本

発明の第一の実施形態に係るパターン形成方法を説明する。

【0014】

(ステップS101)

基板、例えば半導体ウエハ上に反射防止膜、化学增幅型レジストを塗布する。化学增幅型レジスト上に、露光用レチクルを介してArFエキシマレーザーを照射し、露光用レチクルに形成されたパターンを縮小投影露光する。該ウエハを熱処理し、現像装置に搬送する。

【0015】

(ステップS102)

現像装置では、ウエハ上に現像液を供給して、レジストパターンを形成する。

【0016】

(ステップS103)

所定の時間経過した後、ウエハを回転させながら純水を供給し、現像の停止およびウエハの洗浄を行う。

【0017】

(ステップS104)

次に、ウエハを高速で回転し、ウエハを乾燥させる。

【0018】

(ステップS105)

現像処理後のウエハを図2に示すスリミング処理装置20に搬送する。ウエハ22を処理容器21内の基板保持機構23に載置する。

【0019】

このスリミング処理装置20では、ウエハ上のレジストパターンに超臨界状態もしくは亜臨界状態の水を接触させることでスリミング（レジストの残し寸法を細く加工）処理を行う。

【0020】

(ステップS106)

次に、ウエハ上のレジストパターンに対して、超臨界状態もしくは亜臨界状態の水を接触させてスリミング処理を行う。スリミング処理は以下の手順で行われ

る。

#### 【0021】

バルブ29を開き、処理容器21内に純水タンク26から超臨界状態の純水を導入する。温調器27及び高圧ポンプ28を動作させ、純水を所定の温度及び圧力に設定することで、超臨界状態の純水が処理容器21内に導入される。

#### 【0022】

また、温調器24により、処理容器21内の温度が所定の温度になるようにする。レジストパターンが超臨界水に接触することにより、スリミング処理が行われる。超臨界水の導入後、バルブ29を閉じ、温調器27及び高圧ポンプ28を停止させる。スリミング処理を所定時間行って、パターンを所望の寸法に仕上げる。

#### 【0023】

##### (ステップS107)

所定時間経過後、温調器24により、処理容器21内の温度を下げる。その後、バルブ25を開き、スリミング処理を停止させる。この時、水が超臨界状態から常温・常圧の状態に戻る際に、ウエハ上に水が残るように、温度・圧力を温調器24、バルブ25を制御する。

#### 【0024】

##### (ステップS108)

次に、ウエハの洗浄を行う。ウエハの洗浄については以下の手順で行う。バルブ25を閉じた後、バルブ33を開き、二酸化炭素ボンベ30から処理容器21内に、超臨界状態の二酸化炭素を導入する。温調器31、高圧ポンプ32を動作させ、二酸化炭素を所定の温度、圧力にすることで、超臨界状態の二酸化炭素が処理容器21内に導入される。また、温調器24により、処理容器21の温度が所定の温度になるようにする。処理容器21内に超臨界状態の二酸化炭素を連続的に供給しながら、バルブ25を開いた状態にし、水を含む超臨界状態の二酸化炭素を処理容器21から排出することでウエハ22を洗浄する。

#### 【0025】

##### (ステップS109)

ウエハ22上の水が完全に除去された後、温調器31、高压ポンプ32を制御して、超臨界状態の二酸化炭素が、液体状態を経ずに、気体状態にしてウエハ22を乾燥させる。ウエハ22が乾燥した後、バルブ33を閉じ、温調器31、高压ポンプ32を停止させる。

## 【0026】

次に、超臨界水を用いたスリミングの作用について、以下に説明する。

図3に水の相図を示す。図3に示すように、水の臨界点は374°C、22 MPaである。臨界点よりも高温・高圧の超臨界水、又は臨界点付近の亜臨界水は、イオン積が大きく、有機物と酸化分解・加水分解反応する。従って、有機物であるレジストを超臨界水もしくは亜臨界水と作用させることで、レジストが分解し、レジストパターンの残し寸法の減少（スリミング）が生じる。また、温度・圧力を適切な値に設定することで、反応の速度を制御することができるため、スリミング量の制御が可能である。また、超臨界状態では、物質の拡散速度が液体状態よりも速く、反応生成物の拡散も早く、ウエハ全体にわたって均一なスリミングが可能である。また、均一な酸化分解反応が緩やかに起こるため、ラインエッジラフネスの低減も可能である。

## 【0027】

次に、超臨界状態の二酸化炭素を用いた洗浄、及び乾燥の作用について説明する。

図4に、二酸化炭素の相図を示す。図4に示すように、二酸化炭素の臨界点は31°C、7.4 MPaである。二酸化炭素は、臨界点よりも高温・高圧で超臨界状態となる。超臨界状態の二酸化炭素は、粘性・表面張力が小さく微小な間隙への浸透力が大きく、水を溶解する。そのうえ、常温・常圧に戻すと乾燥するため洗浄に適している。また、アスペクト比が高い微細なレジストパターン表面の液体を液体状態で乾燥させると、パターン倒れが生じることが知られている。超臨界状態から気体でレジストパターン表面の液体を溶解させて乾燥させることにより、パターン倒れを防止できる。パターン倒れ防止の観点からは、スリミング処理の後、水の超臨界状態から液体状態を経ずに水の気体状態にして乾燥させることも可能である。本実施形態ではスリミング反応による反応生成物が欠陥として

残る可能性がある。よって、本実施形態では、超臨界状態の二酸化炭素で洗浄・乾燥を行っている。

#### 【0028】

次に、実験結果をもとに、本実施形態のパターン形成方法の効果について説明する。

ウエハ上に反射防止膜（膜厚50nm）、化学增幅型レジスト（膜厚300nm）を塗布する。化学增幅型レジストに対して、露光用レチクルを介してArFエキシマレーザー（露光波長λ：193nm）を照射し、レチクルに形成されたパターンを縮小投影露光する。投影光学系の開口数（NA）は0.6である。ウエハを120°Cで90秒間熱処理する。アルカリ現像液で60秒間現像を行う。純水を供給し、反応の停止および洗浄を行う。以上のリソグラフィ工程により、ウエハ上に100nmの孤立残しパターンを形成する。この状態でパターン寸法のばらつきを計測したところ、3σで3nmであった。

#### 【0029】

その後、ウエハをスリミング処理装置に搬送する。380°C、23MPaの超臨界水で120秒間、スリミング処理を行う。図3の実線に示すように25°C、大気圧に戻し反応を停止させる。ウエハ上に水が残っている状態で、35°C、10MPaの超臨界状態の二酸化炭素でウエハを30秒間洗浄する。洗浄後、図4の実線に示すように、処理容器201内を25°C、大気圧に戻し乾燥させる。

#### 【0030】

その結果、孤立残しパターンの寸法は50nm（レジスト膜厚275nm）になった。パターン寸法のばらつきを計測したところ、3σで4nmであった。従来のドライプロセスによるスリミング後の、パターン寸法のバラツキは3σで5nmであった。またレジスト残渣、パターン倒れとも見られなかった。参照サンプルとして、水の超臨界状態から乾燥したものは、若干レジスト残渣が見られた。さらに、24枚のウエハを連続処理したところ、ウエハ間のばらつきは3σで2nmである。従来のドライプロセスでは、ウエハ間のバラツキは3σで4nmであった。従って、臨界水でのスリミングにより、高い均一性が得られることが分かる。また、ラインエッジラフネスは従来のドライプロセスの半分となり、良

好であった。

#### 【0031】

以上説明したように、超臨界水を用いたスリミングを行うことにより、面内、ウエハ間とも寸法制御性よくパターン寸法のスリミングが可能となる。また、超臨界状態の二酸化炭素により洗浄することでレジスト残渣を低減することができる。また、超臨界状態の二酸化炭素が導入された状態からウエハを乾燥することによって、アスペクト比が高くてパターン倒れがないレジストパターンを形成できる。

#### 【0032】

本実施形態では、現像工程で純水で洗浄し、スピンドル乾燥しているが、レジストのアスペクト比が高い、もしくは密着性がよくない場合には、パターン倒れが生じる可能性があるため、スピンドル乾燥せずに、ウエハ上に水の液膜を形成した状態でスリミング処理装置に搬送したほうがよい。この場合は、処理容器内で水の超臨界状態にするときに、ウエハ上の水が蒸発しないように、圧力・温度を制御する必要がある。

#### 【0033】

また、超臨界水でスリミング処理した後に、超臨界状態の二酸化炭素で洗浄、乾燥を行っているが、パターン倒れの問題がない場合には、液体の水で洗浄し、スピンドル乾燥してもよい。また、レジスト残渣の問題がない場合には、超臨界水の状態から、水の気体の状態になるように圧力・温度を変化させて乾燥させてもよい。

#### 【0034】

本実施形態では、スリミングするパターンとして、レジストパターンの例を示したが、超臨界水・亜臨界水でパターン寸法が細くなるパターンであればこれに限らない。例えば、シリコン窒化膜パターンも寸法が細くなる。

#### 【0035】

本発明の具体的な適用範囲は、リソグラフィ工程後のパターン寸法（本実施例では $100\text{ nm}$ ）を $L[\text{nm}]$ 、露光波長を $\lambda[\text{nm}]$ 、投影光学系の開口数を $NA$ としたときに、 $L$ を $\lambda/NA$ で規格化した値が $1, 2$ 以下である。（本実施例で

は0.86)

(第2の実施形態)

図5～図13を用いて、本発明の第2の実施形態に係わるパターン形成方法を説明する。図5は、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法の処理手順を示すフローチャートである。また、図6は、パターン形成方法を行う基板処理装置の概略構成を示す図である。図7は、本発明の第2の実施形態に係わる光照射部の概略構成を示す図である。図8は、図7に示した光照射部、移動機構、及びギャップ調整機構の概略を示す図である。図9～13は、本実施形態のパターン形成方法の説明に用いる図である。

【0036】

(ステップS201)

ウエハ上に反射防止膜、化学增幅型レジストを塗布し、ArFエキシマレーザーを用い、露光用レチクルを介し所望のパターンを縮小投影露光する。該ウエハを熱処理し、図6に示す基板処理装置に搬送する。図6に示すように、ウエハ61は、基板処理装置の基板保持機構62上に略水平に載置される。基板保持機構62は、基板保持機構62の略中心部に接続された回転機構63により回転する。基板保持機構62の回転により、ウエハ61が回転する。基板処理装置は、現像液吐出ノズル64、 rins液吐出ノズル65、光照射部70を具備している。

【0037】

図7を用いて水に光を照射する光照射部の構成を説明する。図7(a)は光照射部の正面図、図7(b)は光照射部の断面図である。図7(a)は走査方向から見た図であり、図7(b)は走査方向に直交する方向の断面図である。

【0038】

図7(a), (b)に示すように、ランプハウス71内に、走査方向に直交する方向に沿って、複数のランプ72が配列されている。ランプハウス71のウエハに対向する側には、石英ガラス(透明板)73が設置されている。ランプ72には、電力入力部75から電力が入力される。電力入力部75は各ランプ72に独立に電力を供給し、それぞれのランプ72の照度を調整することができる。

【0039】

ランプハウス71内に、ランプ72から発した光を効率よくウエハ側に照射するため、リフレクタ76が設けられている。また、ランプ72と石英ガラス73との間に、照度むらを少なくする拡散板77が設置されている。

## 【0040】

ランプとして、複数のランプ72を用いたのはそれぞれのランプへの入力電力を調整して照度の均一性をあげるために、分割しなくても均一であれば、分割したランプを用いる必要はない。

## 【0041】

ランプ72としては、エキシマランプを用いた。エキシマランプ光は、172nmの波長の成分を含む。波長172nmの光は、空気中の酸素にも吸収される。よって、ランプハウス71内に酸素があると、水が吸収する光量が減る。よって、ランプハウス71内は窒素に置換するか、真空にすることが望ましい。また、石英ガラス73も照射光に対して透明なものが望ましい。

## 【0042】

次に、光照射部70を保持する機構および光照射部70を水平移動させる移動機構について図8を参照して説明する。

## 【0043】

図8に示すように、光照射部70の走査方向側の側面にギャップ測定機構82が設けられている。ギャップ測定機構82は、レーザー光を用いた測距離器である。ギャップ測定機構82は、光照射部70の石英ガラス73と基板保持機構62上に載置される半導体ウエハ61の上面との間隔を測定する。測定対象は、ウエハ61と石英ガラス73との間隔であるので、ギャップ測定機構82からのレーザ光の照射位置は、ウエハ61と平行な面であれば、ウエハ61上でなくてもよい。

## 【0044】

ギャップ調整機構83は、光照射部70の両端部に設けられている。ギャップ調整機構83は、ギャップ測定機構82の測定結果に基づいて、石英ガラス73がウエハ61上の純水67に接するように、石英ガラス73とウエハ61の上面との間隔を調整する。ギャップ調整機構83は、ピエゾ素子の伸縮により、前記

間隔を調整する。

【0045】

移動機構84は、ギャップ調整機構83により前記間隔が所定値に保持された光照射部70を水平方向に移動させる。

【0046】

また、ウエハ61と光照射部70との間隔を精密に一定の距離で保持する必要がある。よって、ウエハ61が撓まないように、基板保持機構62の直径はウエハとほぼ同じ大きさであることが好ましい。

【0047】

(ステップS202)

図9に示すように、現像液吐出ノズル64からウエハ61上に現像液66を供給し、レジスト膜の現像を行う。

【0048】

ここでは、現像液吐出ノズル64をウエハ61の一方の端から他方の端へ走査させ、カーテン状に現像液を吐出させることでウエハ61上に現像液66を供給した。ここで用いた現像液吐出ノズル64は、ノズルの走査方向に直交する方向の吐出口の幅が、ウエハの径より大きいものである。

【0049】

なお、現像液供給機構としてウエハの一方の端から他端へ向かって走査させる機構を有しているが、この他に、図10に示すように、直線状ノズル104をウエハ61上でウエハ61と相対的に回転しながら現像液を供給する機構や、図11に示すように、直管状のノズル114を用いて、液を供給しながらウエハ61を回転させてウエハ全面に現像液を供給する機構や、ウエハ全面に一様にスプレーノズルから現像液を吹き付けることで現像液を供給する機構を用いてもよい。

【0050】

(ステップS203)

所定の現像時間が経過したレジストパターンが形成された後、図12に示すように、 rins 液吐出ノズル65からウエハ61上に純水67を供給し、現像反応の停止および洗浄を行う。純水の供給は、回転機構63によりウエハ61を回転

させながら行う。洗浄終了後スピンドル乾燥せずに、ウエハ61の回転を止めて、ウエハ61上純水67の液膜が形成された状態にする。

## 【0051】

## (ステップS204)

次いで、同じ基板処理装置内で、レジストパターンのスリミング処理を行う。スリミング処理は、図13に示すように、光照射部70を一方向に走査させつつ、ウエハ61上の純水に光照射部70から光を照射して行う。

## 【0052】

光照射部70から照射される光は、水が吸収する250nm以下の波長を含む。水に250nm以下の波長を含む光が照射されると、水から活性なラジカル分子又はラジカル原子が発生する。このラジカル分子・原子によりスリミング処理が行われる。

## 【0053】

水に対する光の透過率は水の厚さによって大きく変化する。よって、光照射部とウエハの間隔を精密に制御する必要がある。図14に172nmの光における水の液厚と透過率の関係を示す。この関係より、液厚をμmオーダーで制御する必要があることがわかる。

## 【0054】

石英ガラス73とウエハ61表面との間の液体の透過率が5%未満であるとラジカル分子・原子の発生効率が減少し、スリミング処理を行うことが困難となる。従って、ギャップ測定機構82により、石英ガラス73とウエハ61表面との間の液体の透過率が5%以上となるように、ギャップを調整する。

## 【0055】

## (ステップS205)

スリミング処理終了後、再びウエハ61を回転させながら純水を供給しウエハ61を洗浄する。

## 【0056】

## (ステップS206)

次いで、ウエハ61の乾燥処理を行う。乾燥処理は、スピンドル乾燥せずに、水の

液膜が形成された状態のウエハ61を、図2に示す基板処理装置に搬送して行う。

#### 【0057】

処理容器21に搬送後、バルブ33を開き、温調器31、高圧ポンプ32を動作させ、所定の温度、圧力で処理容器21に超臨界状態の二酸化炭素を導入する。また、処理容器21の温調器24により、処理容器21内の温度が所定の温度になるようにする。処理容器21内に超臨界状態の二酸化炭素を連続的に供給しながら、バルブ25を開いた状態にし、水が含まれる超臨界状態の二酸化炭素を排出する。ウエハ61上の水が完全に除去された後、バルブ33を閉じ、温調器31、高圧ポンプ32を停止させ、処理容器21内を減圧し、ウエハ61を乾燥させる。

#### 【0058】

次に本実施形態のパターン形成方法による作用・効果について説明する。

#### 【0059】

(スリミング反応：ステップ203)

水に250nm以下の波長の光を照射すると、OHラジカルやOラジカルが生成される。両ラジカルとも酸化性が強く、特に、OHラジカルは酸化性が非常に強い。そのため、有機物であるレジストは両ラジカルによって酸化分解される。

#### 【0060】

従って、ウエハ上に水の液膜を形成した状態で、光を照射して、OHラジカル、Oラジカルを生成する。OHラジカル、Oラジカルをレジストと作用させることで、レジストが酸化分解し、レジストパターンの残し寸法の減少(スリミング)が生じる。また、光の照射量、照射時間、水の液厚を適切な値に設定することで、反応量を制御することができる。よって、スリミング量の制御が可能である。また、均一な酸化分解反応が緩やかに起こるため、レジストパターンのラインエッジラフネスの低減も可能である。

#### 【0061】

本実施形態ではラジカル源として水を用いているが、過酸化水素でもOHラジカルやOラジカルを生成することが可能である。過酸化水素は一分子から二分

子OHラジカルを生成できるので、より効率的である。水の場合には波長250 nm以下で吸収が大きくなるので、250 nm以下の光を照射することでOHラジカルを発生させることができる。過酸化水素水の場合には300 nm以下で吸収が大きくなる。従って、300 nm以下の波長の光を含む光を照射することで、OHラジカルが生成される。

#### 【0062】

また、酸素分子、オゾン分子を溶解させた水に光を照射することでもOHラジカル、Oラジカルを生成できる。溶解した酸素もしくはオゾンから生成されるOラジカル、および、水から生成されるOHラジカルおよびOラジカルによってスリミングが生じる。水および酸素、オゾンの吸収は250 nm以下で大きくなる。従って、250 nm以下の波長を含む光を照射することでラジカルが生成される。

#### 【0063】

次に実験結果とともに、本発明の効果について説明する。

ウエハ上に反射防止膜（膜厚50 nm）、化学增幅型レジスト（膜厚300 nm）を塗布する。化学增幅型レジストに、露光用レチクルを介してArFエキシマレーザー（露光波長λ：193 nm）を照射して、レチクルに形成されたパターンを縮小投影露光する。投影光学系の開口数（NA）は0.6である。ウエハを120°Cで90秒間熱処理する。60秒間アルカリ現像液で現像した後、純水を供給して現像の停止および洗浄を行い、100 nmの孤立残しパターンを形成した。本実施形態では、洗浄後にスピンドル乾燥しないが、第1の実施形態で示したように、現像後のパターン寸法のばらつきは、3σで3 nmであった。

#### 【0064】

スリミング処理は、ランプ出力100 mW/cm<sup>2</sup>、スキャン速度2 mm/s e c、石英ガラスとウエハとの距離50 μmで行った。スリミング処理後の乾燥は35°C、10 MPaの超臨界状態の二酸化炭素でウエハを30秒間洗浄する。洗浄後、処理室内を図4の実線に示すように25°C、大気圧に戻し乾燥させた。

#### 【0065】

その結果、孤立残しパターンの寸法は50 nm（レジスト膜厚275 nm）に

なった。パターン寸法のばらつきを計測したところ、3σで3.5nmであった。またレジスト残渣、パターン倒れとも見られなかった。さらに、24枚のウエハを連續処理したところ、ウエハ間のばらつきは3σで3nmであり、高い均一性が得られた。従来のドライプロセスの場合、ウエハ間のばらつきは3σで4nmであった。また、ラインエッジラフネスは従来のドライプロセスの半分となり、良好であった。

## 【0066】

光照射により活性化した水を用いてスリミング処理を行うことにより、面内、ウエハ間とも寸法制御性よくパターン寸法のスリミングが可能となった。また、その後に超臨界状態の二酸化炭素により洗浄することでレジスト残渣を低減することができた。また、超臨界状態の二酸化炭素から乾燥することによって、アスペクト比が高いレジストパターンが形成できた。

## 【0067】

本実施形態では、スリミングした後に、超臨界状態の二酸化炭素で洗浄、乾燥を行っているが、パターン倒れの問題がない場合には、液体の水で洗浄し、スピンドル乾燥してもよい。また、レジスト残渣の問題がない場合には、超臨界水の状態から、水の気体の状態になるように圧力・温度を変化させて乾燥させてもよい。

## 【0068】

次に、本発明のその他の望ましい形態について説明する。

## 【0069】

本実施形態では、光照射部として、図6に示すようなものを用いたが、その他に図15から図22に示すような形態をとりうる。

## 【0070】

また、照射源として複数のランプを配列する構成に限るものではない。例えば、図15に示す光照射部150を用いても良い。この光照射部150は、複数の光ファイバ152の一端をウエハに対向するように配列している。各光ファイバ152の他端は、ランプハウス154に配置されている。ランプハウス154内に設けられたランプ155からの光を各光ファイバの他端に入射させる。ランプ(光源)155の光は、各光ファイバ152の一端からウエハに照射される。ラ

ンプ155と光照射部150とを分離することによって、光照射部150の重量が軽くなる。その結果、光照射部150の移動制御、並びに光照射部150とウエハとの距離制御が容易になる。

#### 【0071】

また、走査方向にそって複数のランプを配列された光照射部を用いても良い。図16には、走査方向に沿って二つのランプ162a, 162bが配列された光照射部160を示す。この光照射部160及び図7に示した光照射部70の走査により同じ照射量を与える場合、光照射部160の移動速度は光照射部70の移動速度の2倍にすることができる。従って、光照射部160を用いると、光照射部70に比べて、短時間での処理が可能となる。

#### 【0072】

また、広い面積で照度の均一性がとれる場合、図17に示すようにウエハ61よりも大きい照射領域を有する光照射部170を用いることも可能である。この光照射部170のランプハウス内には、ランプ172a～172iが配列されている。ランプ172a～172iを上部側にリフレクタ176が配置されている。そして、ランプ172a～172iと石英ガラス173との間に、拡散板177が配置されている。この光照射部による光照射時には、移動させる必要がない。よって、処理時間をかなり短縮することが可能である。

#### 【0073】

また、純水の液膜が形成されたウエハ上で光照射部を走査するのではなく、ウエハ上に純水を供給する液体供給ノズルを走査させてウエハ上に純水の液膜を形成しながら、光照射部を走査させても良い。

#### 【0074】

OHラジカル等によりシリミング反応が起こると、有機物であるレジストは分解して、水や二酸化炭素の気体が発生する。気体が発生すると、板材とウエハの間に気体が入り、ウエハ上における光の強度が変化してしまい、発生するラジカルの量が大きく変化してしまう。しかし、光を照射しながら液体を供給することで、発生する気体を除去することができる。

#### 【0075】

図18に示すように、光照射部70とウエハ上に純水を供給する液体供給ノズル181とは、一体化することが好ましい。一体構造にすると、液体供給ノズル181及び光照射部70の移動及びギャップ調整が、一つの移動機構及びギャップ調整機構で行うことができる。ノズル181内の液体182aがウエハ61上に供給される。ウエハ61上に供給された液体132bにランプ72からの光が照射される。

## 【0076】

ウエハ61上の液体132bが0.5μmより厚いと、気体を除去することが困難になる。従って、光照射部保持機構は、ウエハ上面と石英ガラスとの間隔を0.5mm以下にする事が好ましい。

## 【0077】

図18に示す構造では、ランプ72からの光が、液体182b及びウエハ61に照射され、レジストは、光と発生したラジカルとの両方に反応する。光とレジストとの反応を抑制したい場合、図19に示す構造を用いればよい。図19に示すように、石英ガラス73が液体供給ノズル191の一部となっている。ランプ72はノズル191内の液体192aに光を照射する。ラジカル原子・分子はノズル141内で生成される。生成されたラジカル原子・分子は、液体192bの流れによりウエハ61上に供給される。図18に示す液体供給ノズル191と基板との距離を調整するギャップ調整機構を有することが好ましい。生成されたラジカル分子・原子は、直ぐに死活してしまう。よって、ラジカル分子・原子が死活しないように、液体供給ノズル191と基板との距離を狭くしつつ、走査を行うことが好ましい。また、ギャップ測定機構を設け、走査時に液体供給ノズル191下面と基板表面との距離を測定しつつ、ギャップ調整機構により距離を調整することが好ましい。

## 【0078】

また、図20に示すように、ランプ72からの光が直接ウエハ61にあたらぬないように二重の網目状の構造物202を石英ガラス73とウエハ61との間に設けている。発生したラジカル分子・原子は、網目状の構造物201, 202を抜けて、ウエハ61表面に供給される。

## 【0079】

また、図21に示すように、石英ガラス73とウエハ61とのギャップより、石英ガラスの下流の構造物211とウエハ61とのギャップを狭くした構造であっても良い。この構造であると、効率的にラジカルをウエハ61表面に供給できる。

## 【0080】

また、光照射部、液体供給ノズルと共に、ウエハ上の液体を回収する液体吸引ノズルを走査させても良い。液体回収ノズルでウエハ上の液体を回収することにより、液体の流れをスムーズにすることができる。その結果、反応により発生した気体の除去を効率的に行うことができる。

## 【0081】

図22に示すように、光照射部70、液体供給ノズル181、及び液体吸引ノズル221は、一体構造であることが好ましい。一体構造にすると、液体供給ノズル181、光照射部70、及び液体吸引ノズル221の移動及びギャップ調整が、一つの移動機構及びギャップ調整機構で行うことができる。

## 【0082】

本実施形態では、光照射部を $2\text{ mm/sec}$ で1回だけ移動させることによってスリミングを行っているが複数回（例えば $8\text{ mm/sec}$ で4回）移動させることも有効である。早く移動させることによって、発生する気体の量が少くなり、反応のばらつきが小さくなる。

## 【0083】

また、複数回の移動を行う場合には、スリミング処理を行う前にパターンの寸法を計測することが有効である。パターン寸法を計測することで、反応量を知ることができる。反応量に応じて、光照射部の走査回数、走査速度、照射条件（照射量やギャップ）をかえて、所望の反応量になるようにすればよい。反応量に応じて走査回数、走査速度、照射条件を変えることで、ウエハ間の反応量のばらつきを低減することができる。

また、寸法測定結果が、所望の量となった時点で、光照射部の走査を停止し、スリミング処理を停止させるよう制御しても良い。この制御方法でも、ウエハ間

の反応量のばらつきを低減することができる。

なお、パターン寸法の計測方法としては、測定領域に光を照射し、その回折光強度から寸法を計測する方法（特開平10-300428号公報、特開2000-269120公報）が有効である。

#### 【0084】

また、スリミング処理の前に光照射部の照射光の照度を測定することが望ましい。図23に示すように、処理前の光照射部70aからの照射光の照度を照度測定機構231により測定する。ランプが分割されている場合には、ランプごとに測定する。ランプごとに照度ばらつきがある場合には同じになるように、フィードバック機構232により制御する。

#### 【0085】

また、測定された照度と設定された基準値とを比較して、光照射部70の移動速度、光照射部とウエハとのギャップを制御する。基準値としては、前回の処理時の照度を設定することが可能である。この制御により、ランプの劣化など時間に応じて照度が変化する場合に、一定の照射量を与えることができる。

#### 【0086】

照度が基準値より高い場合、フィードバック機構232により、光照射部70の移動速度を早くするかギャップを大きくする。又、照度が基準値より低い場合には、光照射部70の移動速度を遅くするかギャップを小さくする。

#### 【0087】

また、図23に示すように、処理の後に洗浄器233により光照射部70の石英ガラスを洗浄するのも望ましい。処理後の石英ガラスを洗浄液により洗浄する。有機物の場合には、172nmの光でも洗浄できるので、単にランプを照射するだけでも洗浄することができる。

#### 【0088】

(第3の実施形態)

図24は、本発明の第3の実施形態に係るパターン形成方法の処理手順を示すフローチャートを示す図である。

#### 【0089】

## (ステップS301)

半導体ウエハ上に反射防止膜、化学増幅型レジストを塗布する。化学増幅型レジストに、露光用レチクルを介してKrFエキシマレーザーを照射して、所望のパターンを縮小投影露光する。ウエハを熱処理し、搬送ロボット（図示せず）により基板保持部の上部に搬送し、基板保持部に吸引固定する（図示せず）。

## 【0090】

## (ステップS302)

レジスト表面に、純水の液膜を形成し、液膜に純水を照射することによって生成されるOラジカル及び／又はOHラジカルを用いて、レジスト表面を改質する。

## 【0091】

第2の実施形態でのスリミング処理（ステップS206）と同様に、ウエハ上に純水の液膜を形成した後、ランプが点灯した状態で光照射部を走査させる。但し、本実施形態では、レジスト膜の表面を改質することが目的なので、純水が受ける照射量を第2の実施形態より小さくする。改質処理後、再びウエハを回転させながら純水を供給してウエハを洗浄し、さらにウエハを高速で回転させて乾燥を行う。

## 【0092】

## (ステップS303：第1の現像処理)

次いで、第2の実施形態と同様にウエハ上に現像液を供給して、レジスト膜の露光部（未露光部）を選択的に除去する現像処理を行って、レジストパターンを形成する。

## 【0093】

## (ステップS304)

ウエハ正面に現像液を供給してから約5秒経過した後、リンス液吐出ノズルから、オゾン水（酸化性液体）を吐出すると同時にウエハを回転させる処理を10秒行うことでウエハ上のレジストパターンの表層を改質処理する。

## 【0094】

次いで、ウエハを高速回転させ、ウエハを乾燥させる。本実施形態では酸化性

液体として、オゾン水を用いた。同様の酸化作用を有する液体として、酸素水、過酸化水素水等を用いてもよい。

## 【0095】

(ステップS305：第2の現像処理)

次いで、第1の現像処理と同様に、ウエハ上のレジスト膜を加工する現像液をウエハ上に供給し、第2の現像処理を行う。

## 【0096】

(ステップS306)

ウエハ正面に現像液を供給してから約25秒経過した後、リンス液吐出ノズルから、純水を吐出すると同時にウエハを500rpmで回転させ、洗浄する。

## 【0097】

(ステップS307)

引き続き、ウエハを高速回転させ、ウエハを乾燥させる。これにより現像工程を終了し搬送ロボットによりウエハを回収する。

## 【0098】

本実施形態で説明したパターン形成方法の作用・効果を以下に説明する。

## 【0099】

(前処理：ステップS302)

従来の現像法における現像過程を模式的に表した図を図25に示す。ここではレジスト膜がポジ型であるとする。

## 【0100】

図25(a)に示すように、現像処理により、ウエハ251上の露光・ベークされたレジスト膜の露光部253と未露光部252のうち、露光部253が選択的に除去されることでレジストパターンが形成される。

## 【0101】

一般に、化学增幅型の感光性レジストは、矩形のパターン形状を保つために、レジストの表層は比較的アルカリ現像液に溶解しにくい表面難溶層254となっている。従って、現像の前半では、図25(b)に示すように、現像液がパターンの間に染み込みにくい。

## 【0102】

次に、図26を用いて本実施形態の前処理の作用・効果を説明する。それに対し、本実施形態のように現像処理前に酸化性液体により処理すると、図26(a)に示すように、レジストの表層に酸化層261が形成される。酸化層261が形成された状態で現像処理を行うことで、図26(b)に示すように、現像液がパターン間に染み込みやすくなる。その結果、従来よりも現像の速度が速くなり、より細いパターンを形成することが可能となる。

## 【0103】

## 表層改質処理：S304

本発明によるパターン形成方法では、第一の現像(S303)と第二の現像の間(S305)に、オゾン水等の酸化性液体により表層改質処理(S304)を行っている。改質処理の作用・効果を図27を用いて説明する。

## 【0104】

第一の現像が終了した時点では、図27(a)に示すように、露光部253が現像液により選択的に除去され、未露光部252が残ってレジストパターンが形成される。その後、酸化性液体により表層改質処理することで、図27(b)に示すように、パターンの表層に酸化層271が形成され、現像液に対して溶解しやすくなる。パターン表層の酸化処理後、再度現像を行うことによって、図27(c)に示すように酸化層271が除去され、より細いパターンを形成することが可能となる。

## 【0105】

次に実験結果をもとに、前処理と表層改質のそれぞれの効果について説明する。

ウエハ上に反射防止膜(膜厚50nm)、化学增幅型レジスト(膜厚300nm)を塗布する。化学增幅型レジストに、150nm(マスク設計でウエハ上換算値)の孤立残しパターンが含まれる露光用レチクルを介してKrFエキシマレーザー(露光波長λ:248nm)を照射して、レチクルに形成されたパターンを縮小投影露光する。投影光学系の開口数(NA)は0.6である。熱処理後、現像処理を行う。

先ず、前処理による効果を説明する。前処理を行わず、現像処理を1回行ったリファレンス試料を作成し、このときの仕上がり寸法が130nmになるように露光量を設定した。また、前処理を行うと共に、現像処理を1回行った試料を作成した。前処理の効果を確認するため、前処理以外の条件は、リファレンス試料と同じにした。前処理の条件は、ランプ出力100mW/cm<sup>2</sup>、スキャン速度4mm/sec、石英ガラスとウェハとの距離50μmとした。前処理を行った試料のパターンの仕上がり寸法は110nmとなり、リファレンス試料より、パターン寸法を細く加工することができた。

## 【0106】

次に、表層改質による効果を説明する。前処理を行わず、現像処理を1回行つたりファレンス試料を作成し、このときの仕上がり寸法が130nmになるように露光量を設定した。また、前処理を行うと共に、現像処理を1回行った試料を作成した。表層改質の効果を確認する試料を作成した。試料の作成条件及び仕上がり寸法を表1に示す。

## 【0107】

【表1】

	前処理	第1の現像処理	表層改質	第2の現像処理	寸法
リファレンス	無し	有り	無し	無し	130nm
試料A	無し	有り	オゾン水 1ppm	有り	121nm
試料B	無し	有り	オゾン水 5ppm	有り	113nm
試料C	無し	有り	オゾン水 10ppm	有り	105nm

## 【0108】

表1に示すように、表層改質を行うことにより、試料の仕上がり寸法が、リファレンス試料より、細く加工することができる事が分かる。また、オゾン水濃度が高い方が寸法が細くなっている事が分かる。

## 【0109】

本発明の具体的な適用範囲は、リソグラフィ工程後のパターン寸法（本実施例

では $130\text{ nm}$ ）を $L[\text{nm}]$ 、露光波長を $\lambda[\text{nm}]$ 、投影光学系の開口数を $NA$ としたときに、 $L$ を $\lambda/NA$ で規格化した値が $1.2$ 以下である。（本実施例では $0.87$ ）

#### （その他の望ましい実施形態）

第1及び第2の実施形態で現像処理後のレジストパターンを酸化処理することでパターン寸法を細く加工する例を示した。また、第3の実施形態で、現像処理前のレジストパターンを酸化処理することでパターン寸法を細く加工する例、現像処理後のレジストパターンを酸化処理・さらに現像処理することでパターン寸法を細く加工する例を示した。

#### 【0110】

酸化処理方法として、第1の実施形態では超臨界水もしくは亜臨界水をレジストに接触させる方法、第2の実施形態では水に光を照射しラジカルを発生させレジストに接触させる方法、第3の実施形態では酸化性液体をレジストに接触させる方法を示した。これらの処理のシーケンスおよび酸化処理方法の組み合わせは任意に選ぶことが可能である。

#### 【0111】

なお、第2及び第3の実施形態における、スリミング処理及び表層改質処理に用いられる活性化した水として、酸化性液体を用いることができる。酸化性液体としては、オゾン、酸素、過酸化水素を溶解させた純水を用いることができる。

#### 【0112】

スリミング処理及び表層改質処理では、レジストパターンの表面を酸化して $5\text{ nm}$ 以上の酸化する。 $5\text{ nm}$ 以上の酸化するためには、レジストパターンに純水に $1\text{ ppm}$ のオゾンを溶解させたオゾン水の場合では $10\text{ 秒以上}$ 接触させることが好ましい。酸化層の厚さは、オゾン水を処理した場合と、そうでない場合とで、それぞれの処理後に現像処理を行ったときに、溶解しないレジストの領域（ポジ型レジストの場合は未露光部）の膜厚差を計測すればわかる。

#### 【0113】

本発明で示した3通りの酸化処理方法の酸化力を比較すると、酸化性液体をレジストに接触させる方法の酸化力が比較的弱い。そのほかの2つの方法は酸化力

が強いため、どのようなレジストに対しても効果がある。酸化力が比較的弱い酸化性液体をレジストに接触させる方法は、比較的弱い酸化力でも酸化されるノボラック樹脂で構成される i 線レジストやポリヒドロキシスチレン樹脂で構成される KrF レジストでは有効であるが、強い酸化力でないと酸化されない脂環式樹脂（アクリル系、コマ系、ハイブリッド系樹脂）で構成される ArF レジストでは効果が十分ではない。レジスト樹脂の酸化に必要な酸化力を有する酸化方法を選べばよい。

#### 【0114】

なお、本発明は、上記各実施形態に限定されるものではなく、実施数段階ではその要旨を逸脱しない範囲で種々に変形することが可能である。更に、上記実施形態には種々の段階の発明が含まれており、開示される複数の構成要件における適宜な組み合わせにより種々の発明が抽出され得る。例えば、実施形態に示される全構成要件から幾つかの構成要件が削除されても、発明が解決しようとする課題の欄で述べた課題が解決でき、発明の効果の欄で述べられている効果の少なくとも 1 つが得られる場合には、この構成要件が削除された構成が発明として抽出され得る。

#### 【0115】

##### 【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、活性な水を用いてスリミング処理を行うことにより、面内、基板間とも寸法制御性よくレジストパターンのスリミング処理が可能となる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

第一の実施形態に係るパターン形成方法の処理手順を示すフローチャートを示す図。

##### 【図 2】

第一の実施形態に係るパターン形成方法を実現するための処理装置の構成を示す図。

##### 【図 3】

水の相図を示す図。

【図4】

二酸化炭素の相図を示す図。

【図5】

第2の実施形態に係るパターン形成方法の処理手順を示すフローチャートを示す図。

【図6】

第2の実施形態に係わるパターン形成方法を行う基板処理装置の概略構成を示す図

【図7】

第2の実施形態に係わる基板処理装置の光照射部の概略構成を示す図。

【図8】

第2の実施形態に係わるパターン形成方法を示す図。

【図9】

第2の実施形態に係わるパターン形成方法を示す図。

【図10】

第2の実施形態に係わるパターン形成方法を示す図。

【図11】

第2の実施形態に係わるパターン形成方法を示す図。

【図12】

第2の実施形態に係わるパターン形成方法を示す図。

【図13】

第2の実施形態に係わるパターン形成方法を示す図。

【図14】

172nmの光における水の液厚と透過率の関係を示す図。

【図15】

光照射部の概略構成を示す図。

【図16】

光照射部の概略構成を示す図。

【図17】

光照射部の概略構成を示す図。

【図18】

光照射部の概略構成を示す図。

【図19】

光照射部の概略構成を示す図。

【図20】

光照射部の概略構成を示す図。

【図21】

光照射部の概略構成を示す図。

【図22】

光照射部の概略構成を示す図。

【図23】

基板処理装置の概略構成を示す図。

【図24】

第3の実施形態に係るパターン形成方法の処理手順を示すフローチャートを示す図。

【図25】

従来の現像法における現像課程を模式的に表した図。

【図26】

第3の実施形態に係わる前処理の作用・効果の説明図。

【図27】

第3の実施形態に係わる改質処理の作用・効果の説明図。

【符号の説明】

20…スリミング処理装置

21…処理容器

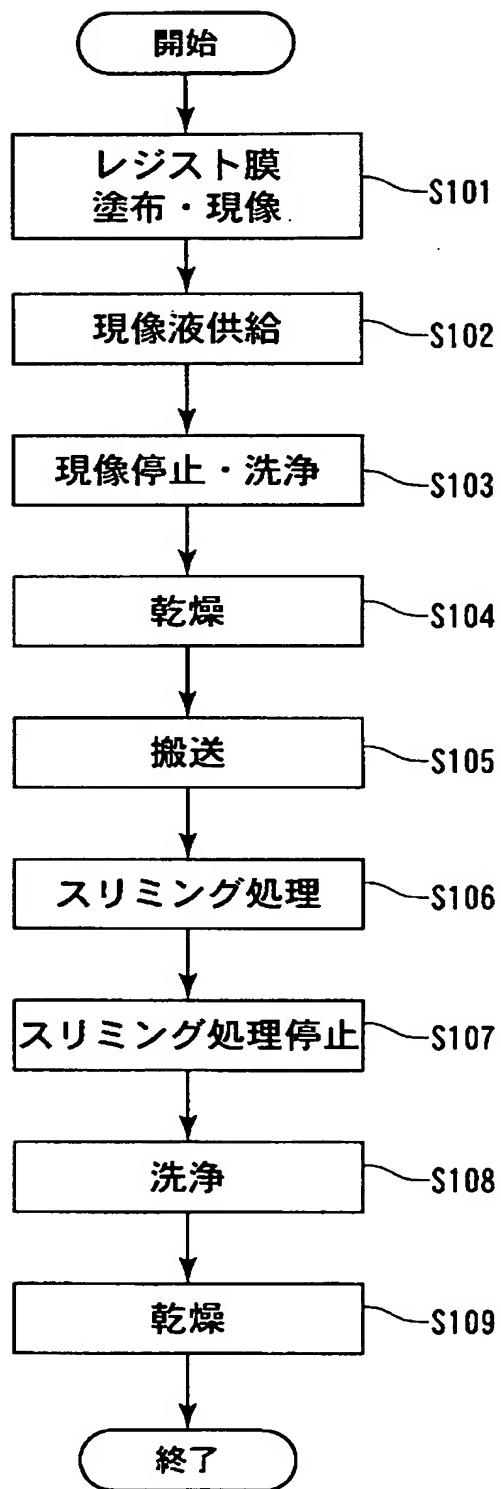
22…ウエハ

23…基板保持機構

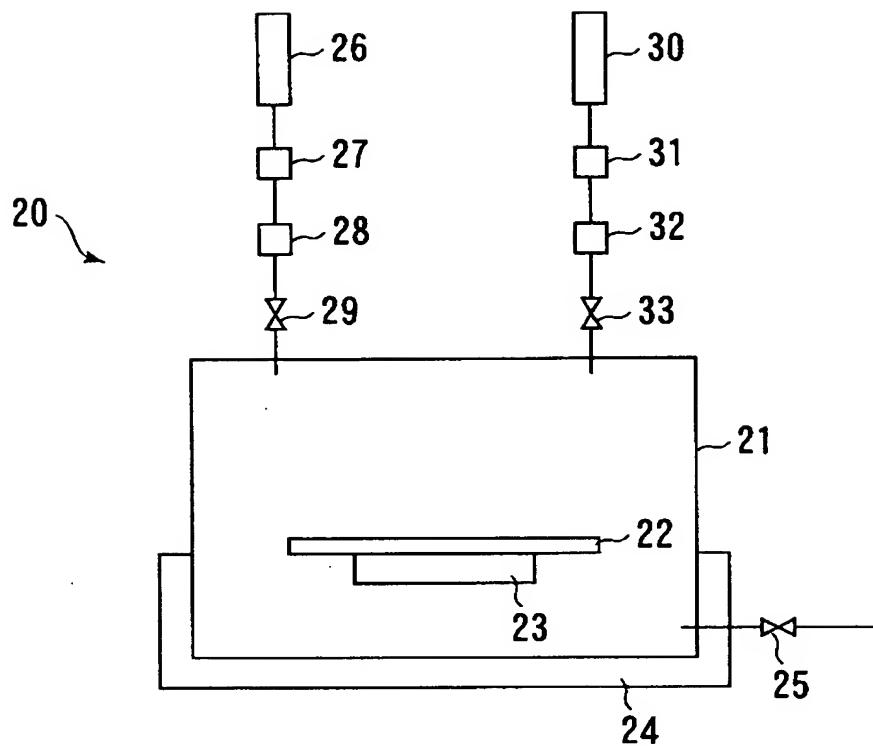
24…温調器

- 25 …バルブ
- 26 …純水タンク
- 27 …温調器
- 28 …高压ポンプ
- 29 …バルブ
- 30 …二酸化炭素ボンベ
- 31 …温調器
- 32 …高压ポンプ
- 33 …バルブ

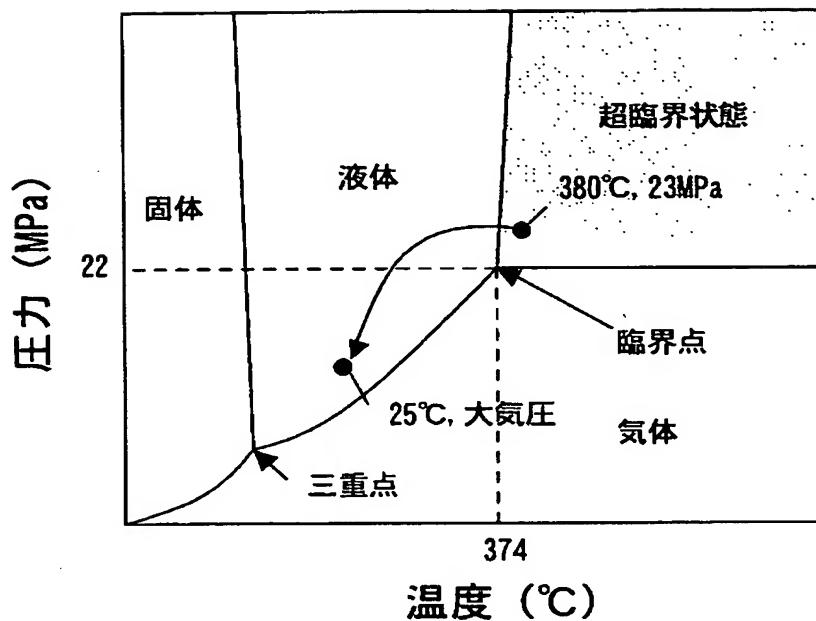
【書類名】 図面  
【図1】



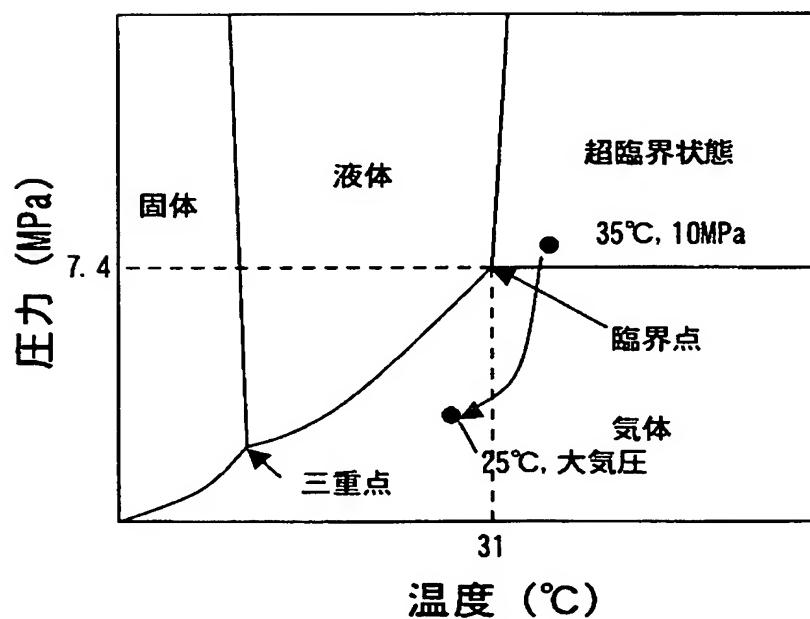
【図2】



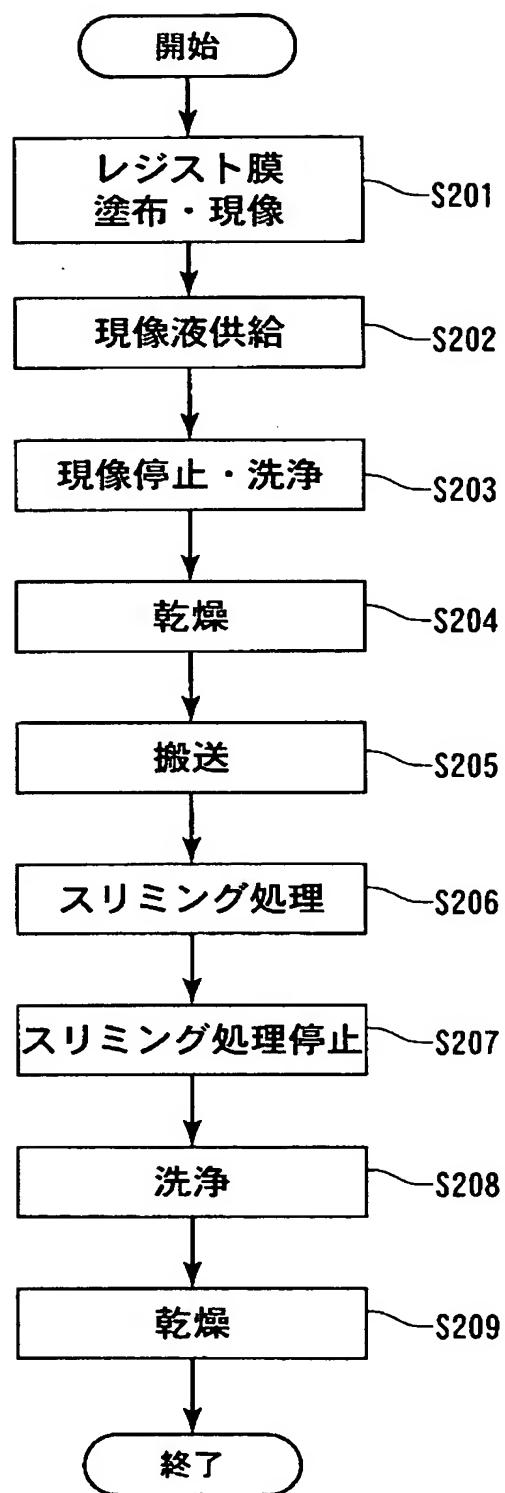
【図3】



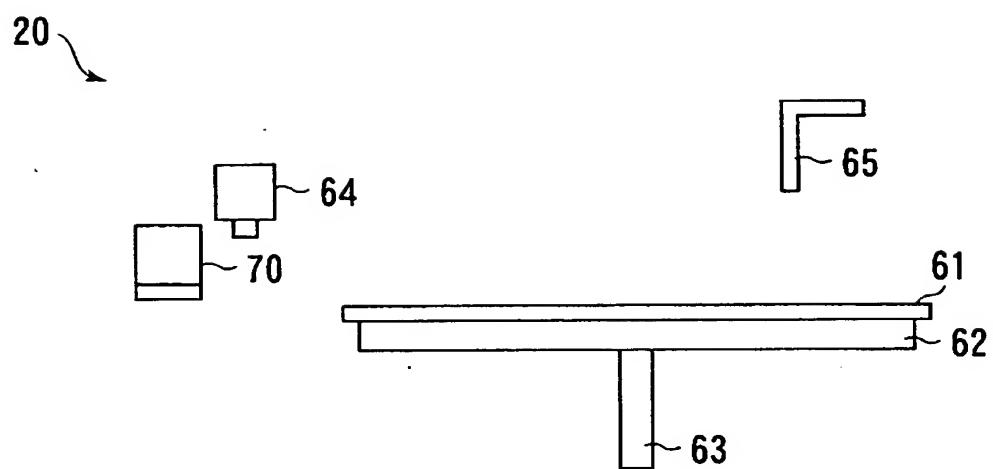
【図4】



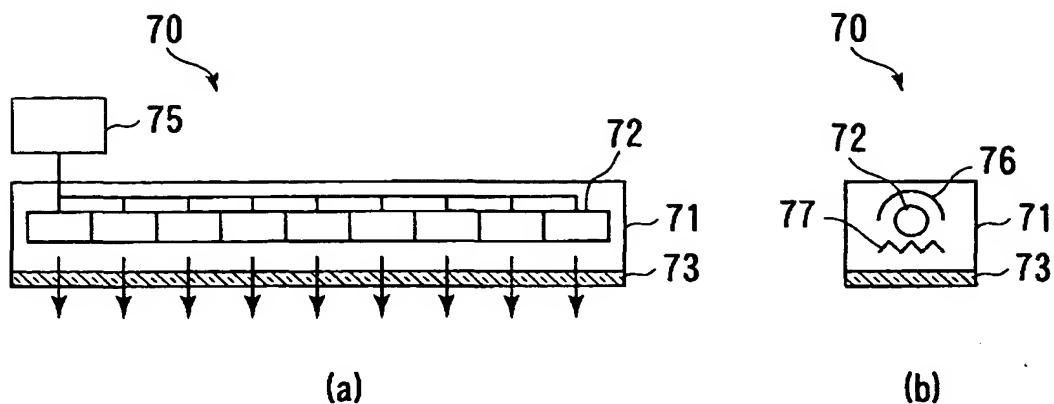
【図5】



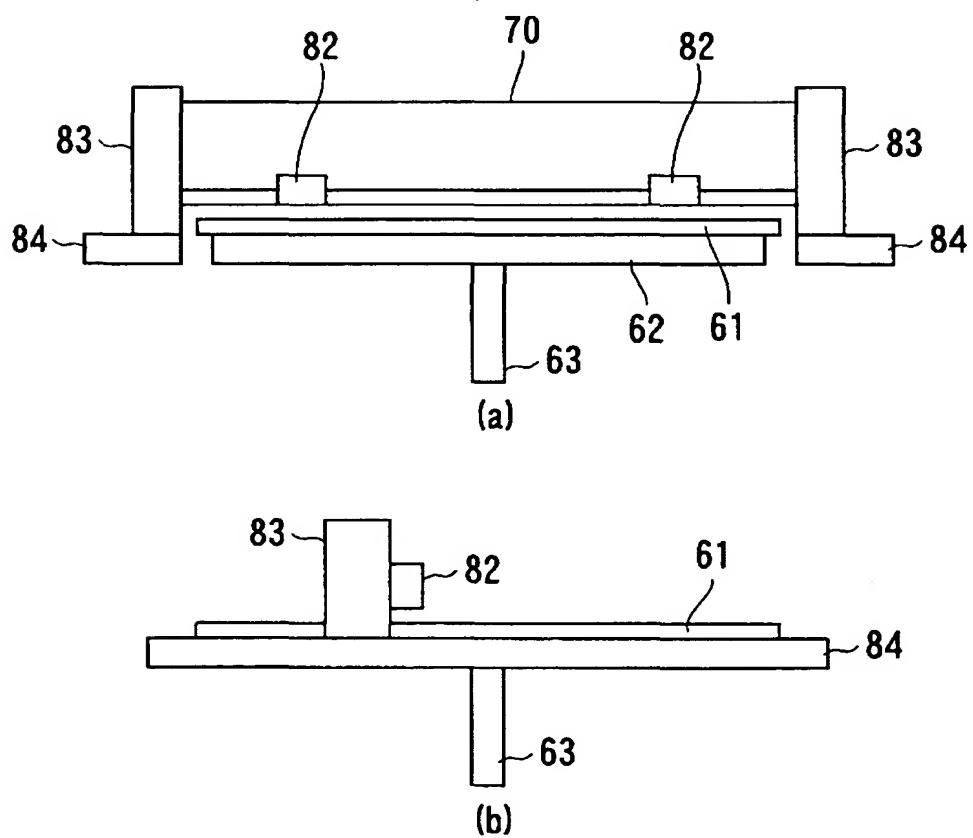
【図6】



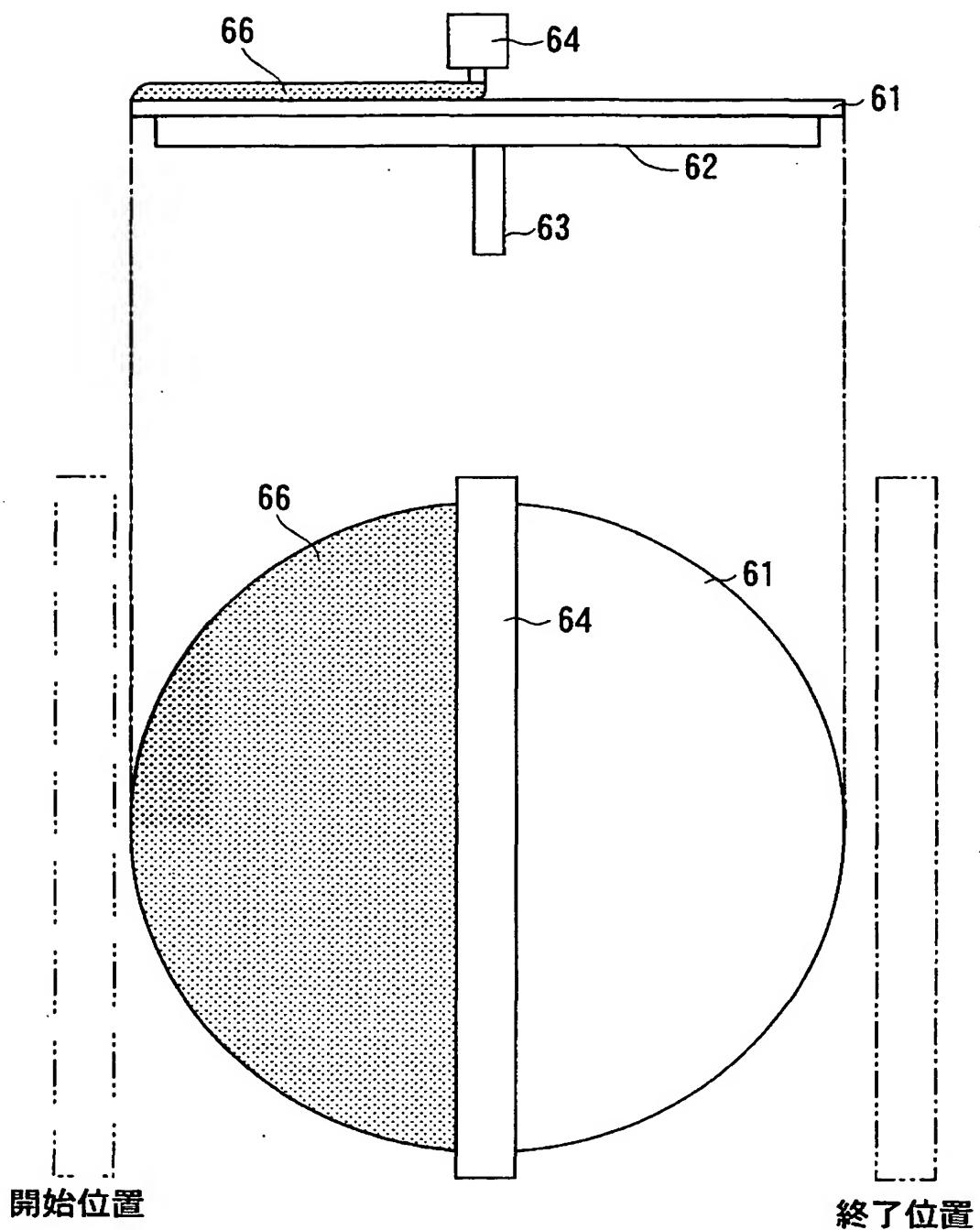
【図7】



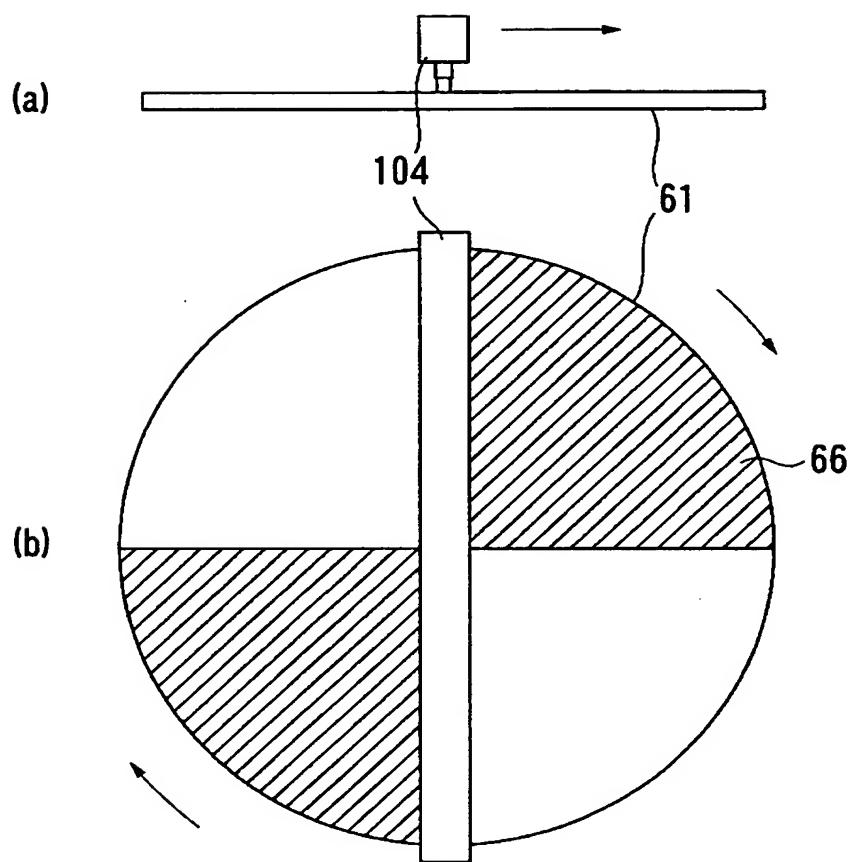
【図8】



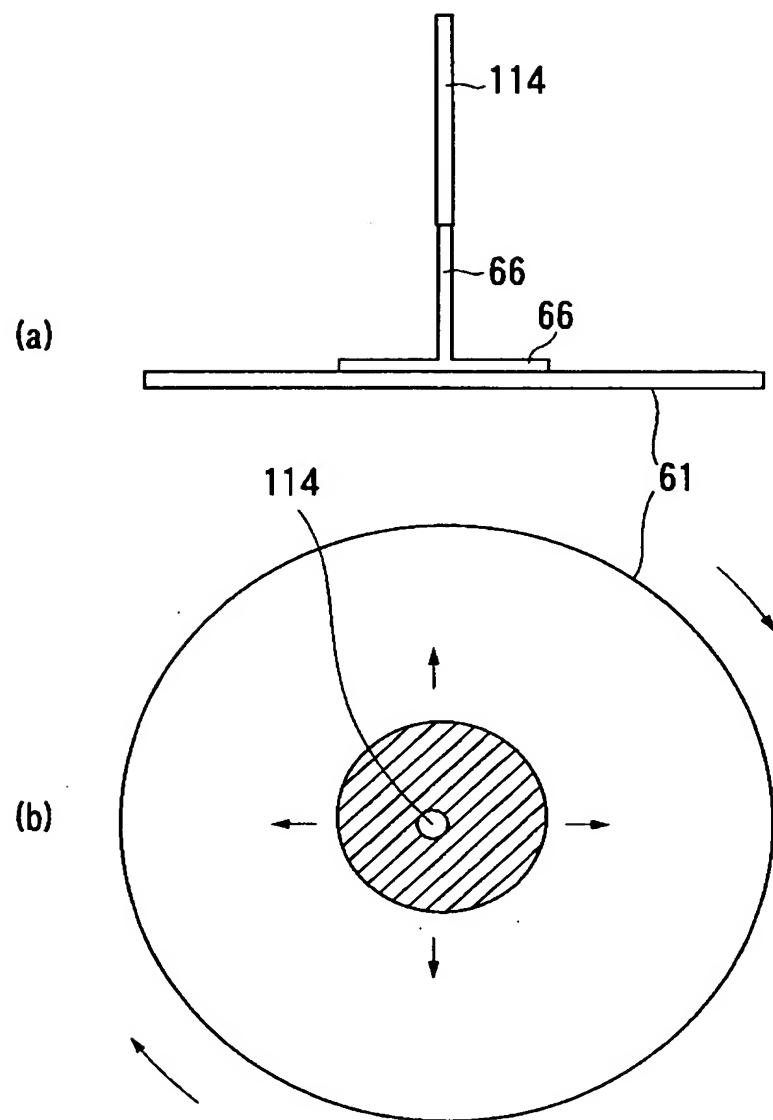
【図9】



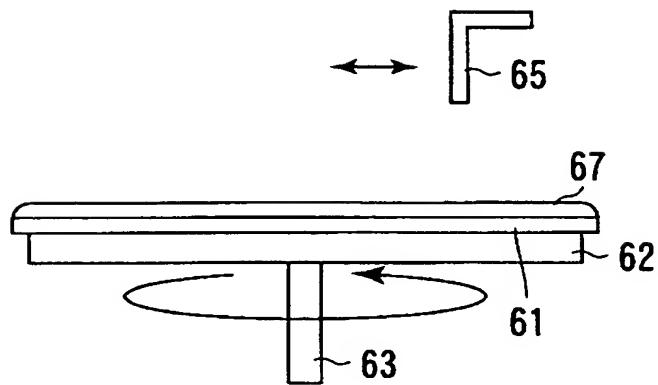
【図10】



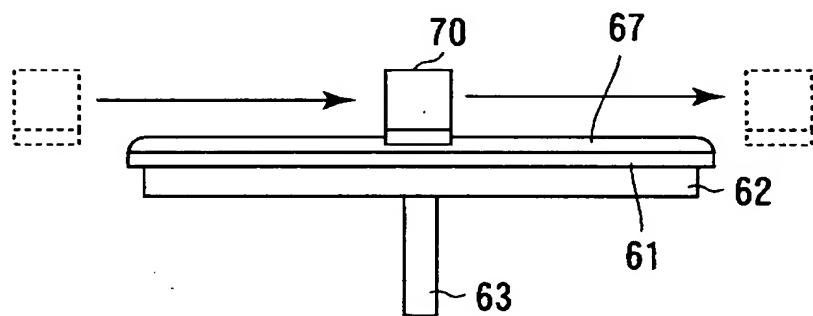
【図11】



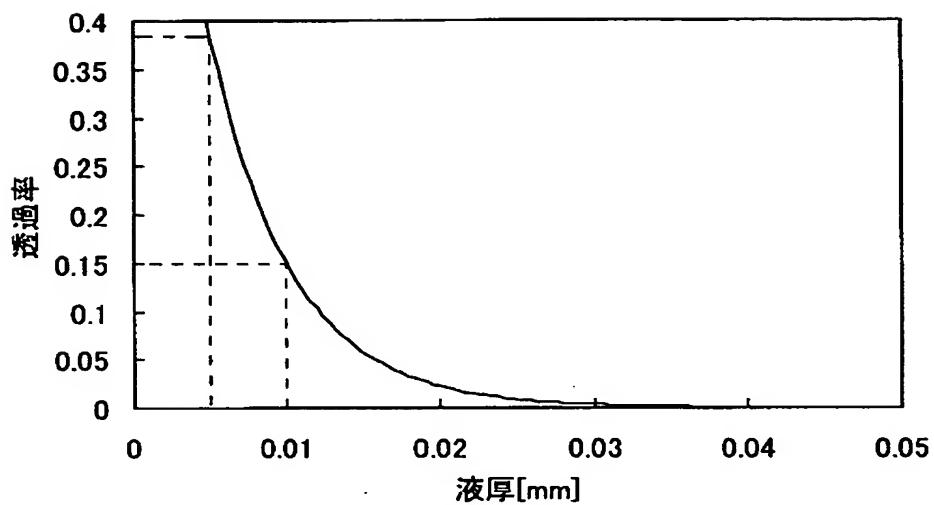
【図12】



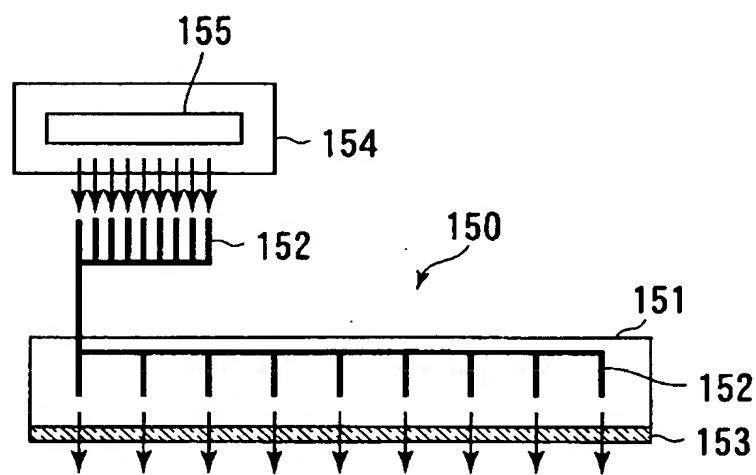
【図13】



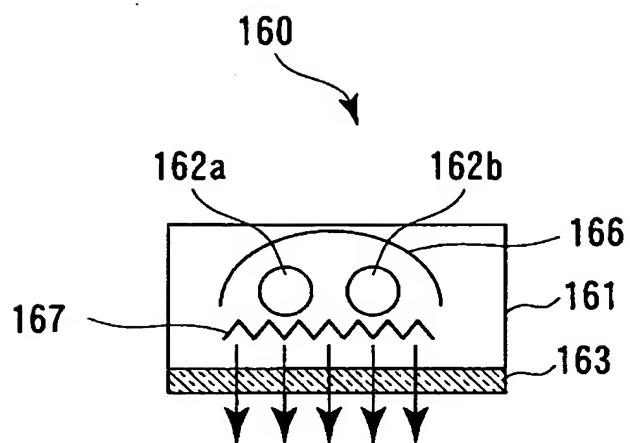
【図14】



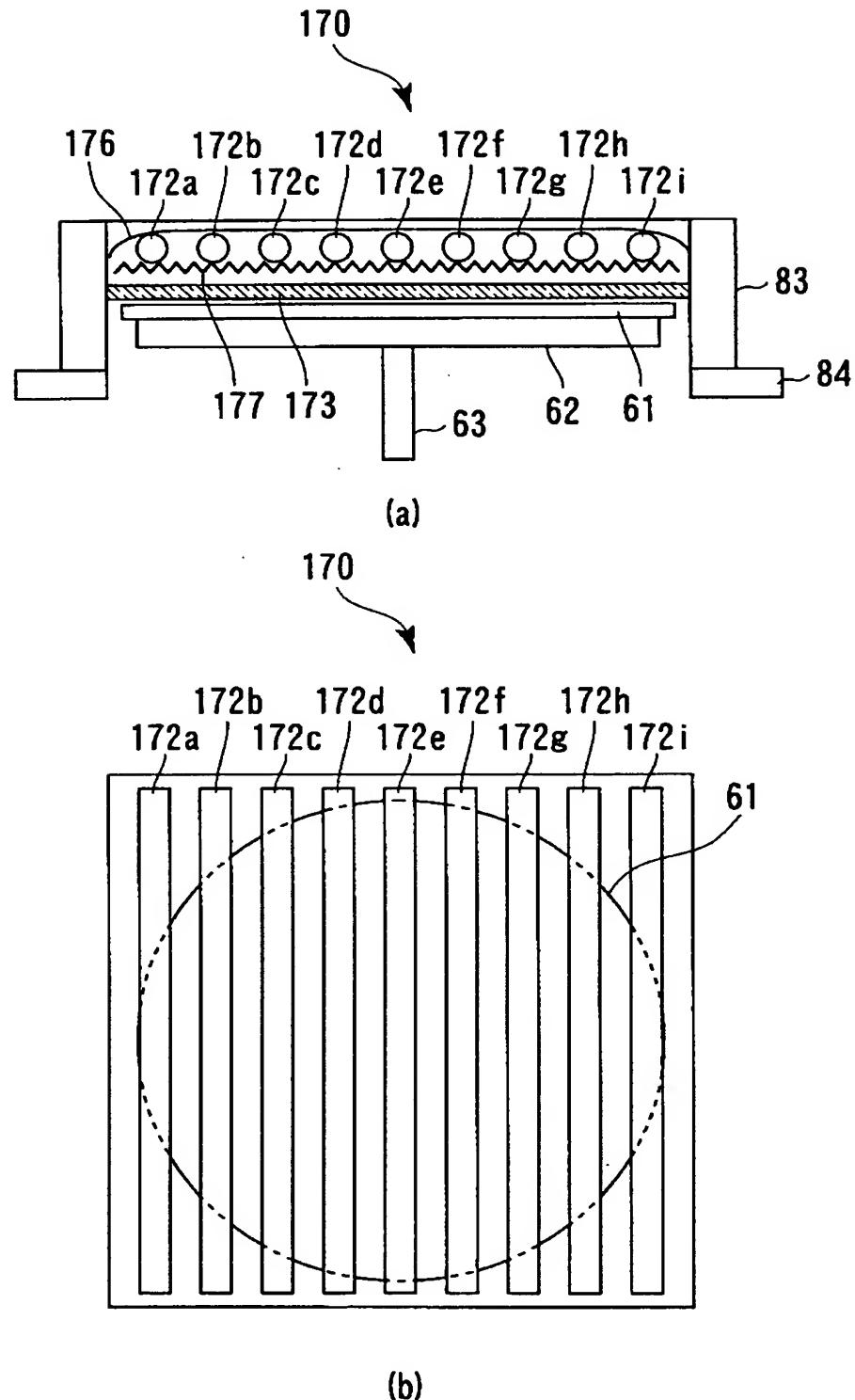
【図15】



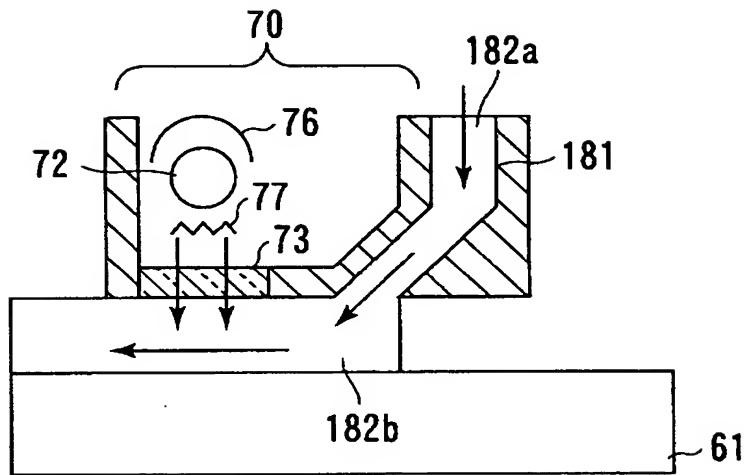
【図16】



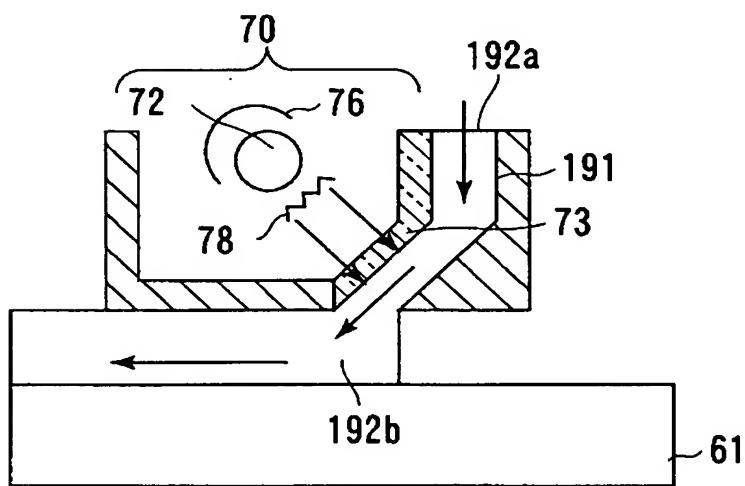
【図17】



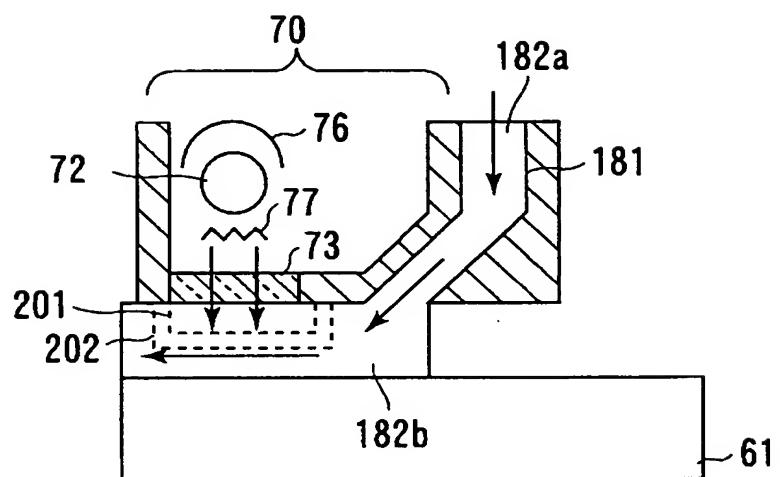
【図18】



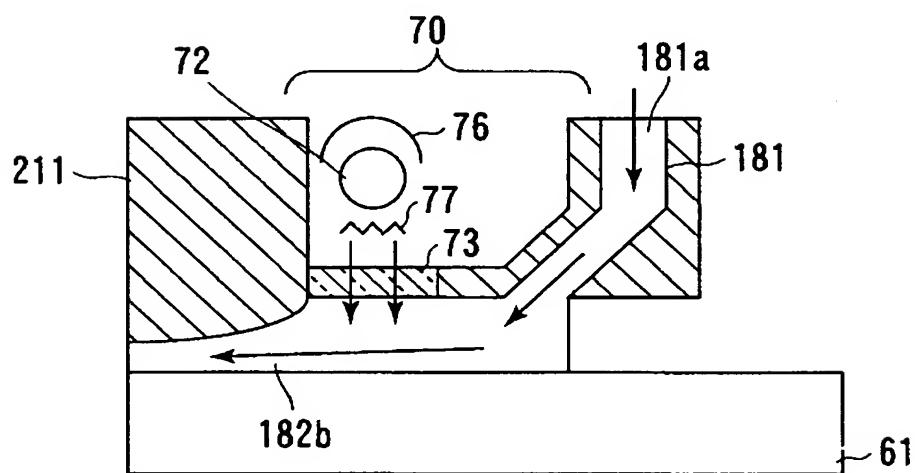
【図19】



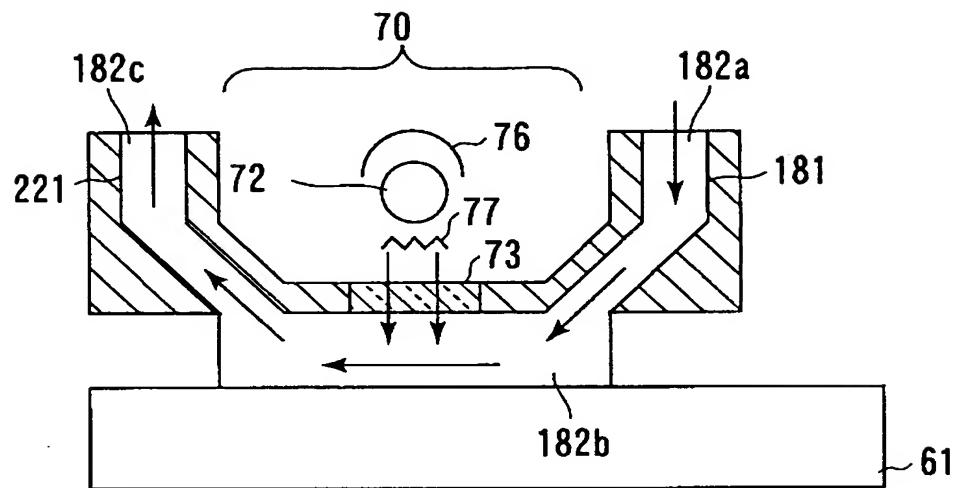
【図20】



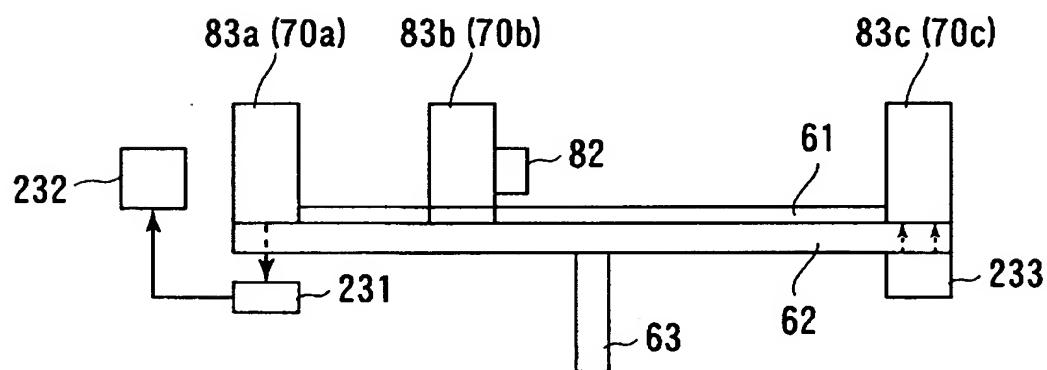
【図21】



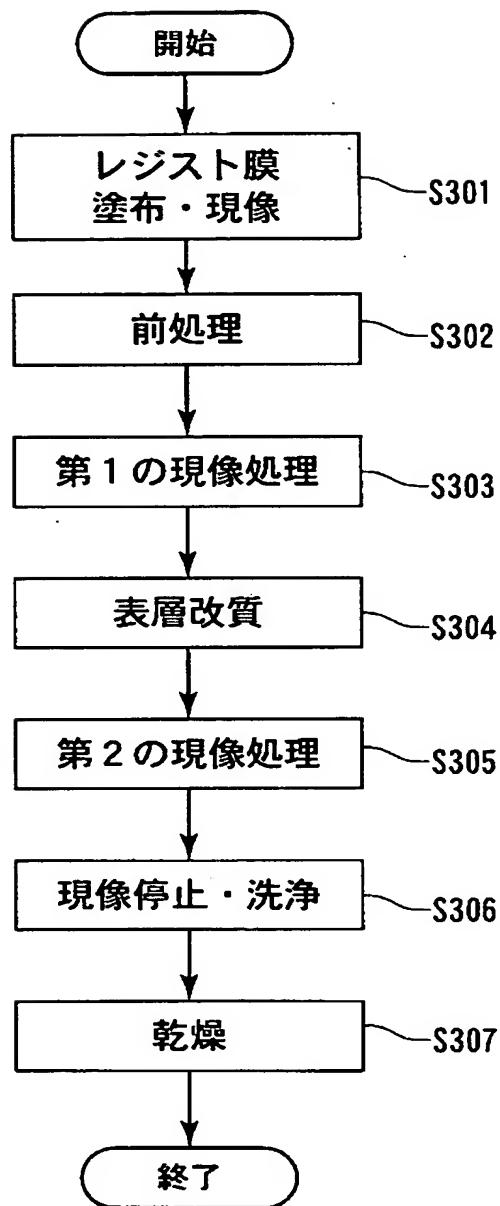
【図22】



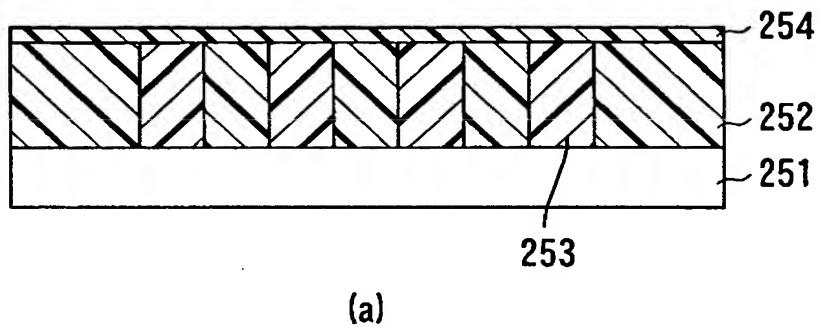
【図23】



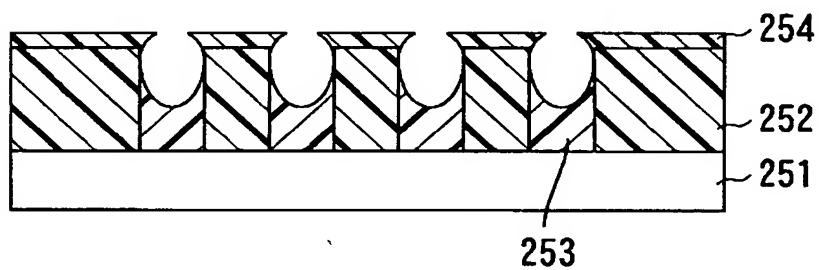
【図24】



【図25】

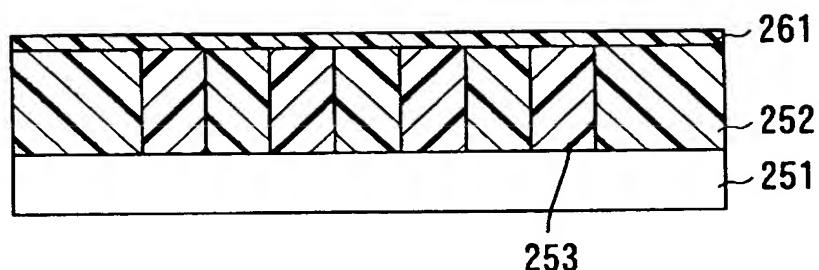


(a)

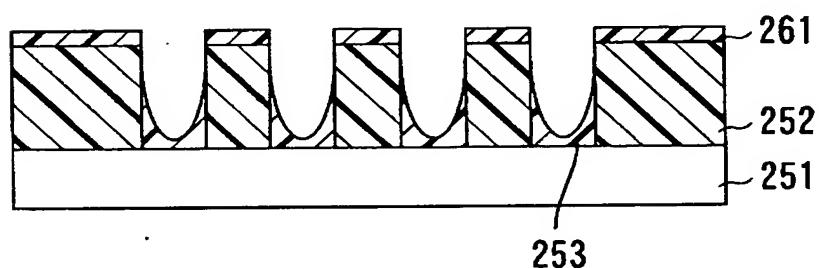


(b)

【図26】

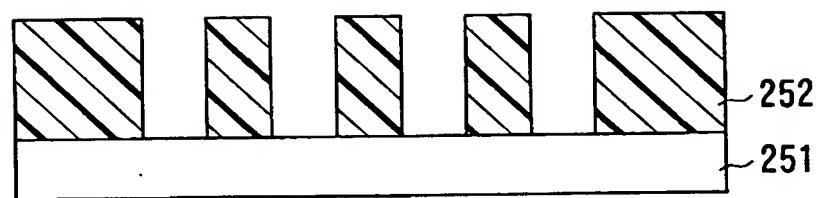


(a)

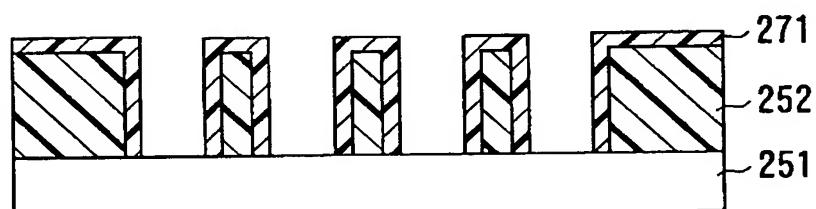


(b)

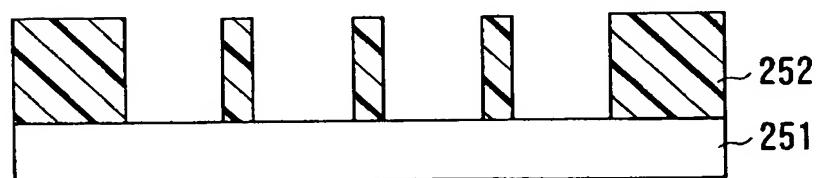
【図27】



(a)



(b)



(c)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 面内、基板間の寸法制御性が良好なレジストパターンのスリミング処理を行うこと。

【解決手段】 基板上に感光性樹脂膜を形成する工程（ステップS101）と、前記感光性樹脂膜を露光する工程（ステップS101）と、前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程（ステップS102）と、前記パターンに活性化した水を接触させることによって、前記パターンの表層を除去するスリミング処理を行う工程（ステップS106）とを含む。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 2001年 7月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2003年 5月 9日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
氏 名 株式会社東芝